

目录

学校编号：10384

分类号

密级

学号：9825009

UDC

厦门大学硕士学位论文

大容量电化学膜抑制柱的研制、应用及 PCD-1 型离子  
色谱仪的初步研制

王 建 华

指 导 教 师：胡 荣 宗 教授

申 请 学 位 级 别：硕士

专 业 名 称：分析化学

论 文 提 交 日 期：2001.5

论 文 答 辩 日 期：2001.6

学位授予单位和日期：厦门大学 2001 年 月

答 辩 委 员 会 主 席：

评 阅 人：

2001.6

# 目录

摘要 .....	I
ABSTRACT .....	III
第一章 前言 .....	1
第一节 离子色谱法简介 .....	2
§1 离子色谱法简介 .....	2
第二节 离子色谱抑制柱发展过程 .....	7
§2.1 树脂填充式抑制柱 .....	7
§2.2 纤维管抑制柱 .....	8
§2.3 平板微膜抑制柱 .....	10
§2.4 电化学抑制柱 .....	11
第三节 抑制柱的应用 .....	18
§3.1 抑制柱的应用 .....	18
§3.2 淋洗液的选择问题 .....	20
第四节 前景展望 .....	21
第五节 我的实验设想 .....	22
参考文献 .....	22
第二章 大容量电化学抑制柱的研制及性能测试 .....	24
第一节 抑制柱的研制 .....	25
§1.1 抑制容量的定义及影响因素 .....	25
§1.2 大容量抑制柱的制作 .....	28
第二节 性能测试 .....	33
§2.1 性能测试 .....	33
§2.2 实际工作电流的选择问题 .....	39
本章小结 .....	42
参考文献 .....	43
第三章 大容量电化学抑制柱的应用 .....	44
第一节 等浓度淋洗 .....	45
§1.1 离子色谱法测量酸性镀铜液中微量的氯离子 .....	45
第二节 梯度淋洗 .....	50
§2.1 检测污水处理后水样中 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ .....	50
§2.2 十种阴离子梯度淋洗研究 .....	55
§2.3 草酸的双峰现象 .....	59
本章小结 .....	63
参考文献 .....	63

第四章 PCD-1 型离子色谱仪的初步研制 .....	65
第一节 PCD-1 型离子色谱仪 .....	65
第二节 二电极脉冲电导检测器的研制 .....	67
§1.1 电路结构及工作原理 .....	68
§1.2 脉冲电导检测器性能测试 .....	69
第三节 离子色谱工作站 .....	71
本章小结 .....	72
参考文献 .....	72
附录 1. 电导池常数的测定 .....	75
附录 2. 以发表和交流的文章 .....	76
致谢 .....	

## 摘要

离子色谱法(Ion Chromatography,简称为 IC)是高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography,简称为 HPLC)的一种,是近几十年才发展起来的一种离子分析的新技术。这种方法具有高选择性,且灵敏、快速、简便,可以同时检测多种组分,是进行阴离子分析的首选方法。

抑制柱是离子色谱仪的一个核心部件,研制具有较高抑制容量的抑制柱对于离子色谱法的梯度淋洗、对于在分离柱上保留时间长的离子分析具有重要的意义。

本论文由四个章节组成:(1)前言,(2)大容量电化学抑制柱的制备,(3)大容量电化学抑制柱的应用,(4)PCD-1 型离子色谱仪的初步研制。

第一章对离子色谱法和抑制柱的产生和发展作了全面地综述,比较了各种抑制柱的优缺点,并对今后抑制柱研制的发展进行了展望。

第二章首先以 XYZ-1 型电化学抑制柱为例,分析了电化学抑制柱的抑制过程得出影响抑制容量的主要因素主要是抑制柱的电流效率和离子交换膜的极限电流密度,因此采用中等交换能力的离子交换树脂作为抑制室的填料以提高电流效率,在通常情况下电流效率可达到 90% 以上;在选用同种离子交换膜的前提下,可通过增加离子交换膜的有效面积达到提高极限电流的目的从而提高抑制柱的抑制容量,因此提出了多级抑制的概念并据此研制了共电极式大容量电化学抑制柱,该抑制柱最高可将流速为 1.0mL/min,浓度为 200mmol/L 电导率超过 10000  $\mu\text{S cm}^{-1}$  氢氧化钠溶液抑制为电导率低至 8.9  $\mu\text{S cm}^{-1}$  的纯水,并且具有稳定性高、分析结果准确等优点。

第三章我们把研制成功的大容量电化学抑制柱在电镀工业,水质检验和 10 种离子的梯度淋洗中进行简单的应用。

第四章介绍了一种新型的以方波激励脉冲采样为原理的二电极电导检测器,这种电导检测器采用了方波为激励信号,在适当时刻用同步脉冲触发采样,从而在

较大程度上克服双层电容和极化的影响,且在结构设计上比目前国内常用的五电极电导池简单。另外我们编写了离子色谱工作站,该软件工作界面友好,便于操作并具有较为强大的数据处理能力。把高容量电化学膜抑制柱,二电极方波激励脉冲采样式电导检测器和色谱工作站有机结合起来,我们初步研制了 PCD-1 型离子色谱仪,该离子色谱仪工作性能稳定,可替代进口高档离子色谱仪。

## Abstract

Ion chromatography (IC), which has rapidly grown in recent twenty years, is a useful new technique for analysis of ion. With it's some advantages such as selectivity, sensitivity, speediness, accuracy, IC has become the first choice for analysis of anion.

Suppressor is the key part for IC instrument, and developing a high performance suppressor for IC instrument is quite important to gradient ion chromatography, to analysis of some ions which have strong affinities with the functional groups located on the surface of the pellicular ion exchange column packing .

This dissertation consists of four chapters:(1) foreword (2)the preparation of high performance electrodialytic membrane suppressor for ion chromatography (3)the applying of the high performance electrodialytic membrane suppressor for ion chromatography (4) the introduction to the preparation of PCD-1 ion chromatography instrument.

The first chapter includes the review the history of IC and the suppressor for IC, compare the characteristics of different kinds of suppressor, and the advance of the suppressor for IC.

In the second chapter, we analyze the factors which maybe determine the capacity of the electrodialytic membrane suppressor for ion chromatography and reach that the limited polarized current of ion-exchange membrane and the efficiency of the direct current are the key factors to improve the capacity of the electrodialytic membrane suppressor. According the key factors we find, we bring forward a new conception:

multilevel suppressor and design a new high performance suppressor whose ion-exchange membrane has bigger areas and using three electrodes including one cathode(anode) and two anodes(cathode), at the same time we fill the suppression compartment with one kind of ion exchange resin which has moderate exchange capacity. According to our experiment's results, we find the new type suppressor has quite high working current efficiency and suppressing capacity. In most cases, the suppressor's current efficiency is over 90%; the suppressor can transform the NaOH (concentration:200mmol/L,flow rate:1.0mL/min,conductance: over  $10000 \mu S \cdot cm^{-1}$ ) to pure water(conductance: $8.9 \mu S \cdot cm^{-1}$ ).

In chapter 3, the high performance suppressor is applied in determination some trace-amounts ions in plating solution, sewage .In this chapter, we also have a research on the gradient ion chromatography. All experiment results are satisfied.

In chapter 4, we design a new conductivity detector for ion chromatography. The square wave is used as stimulating signal and the sampling is triggered by synchronization pulse at suitable time. By using these measures, the effects of double-layer capacitance and polarization on the measurement are eliminated and the accuracy is improved. With the high performance suppressor , we try designing a new IC instrment.

**Keywords: Ion Chromatography, Electrodialytic Membrane Suppressor Preparation**

## 第一章 前言

### 内容提要

本章介绍离子色谱法的产生背景、分类和现状，重点介绍了抑制型离子色谱法中的核心技术：抑制柱技术。依据抑制柱的技术发展历史，叙述了不同种类抑制柱的工作原理和性能特点。介绍了抑制柱淋洗液在线生成、再生液在线再生等方面的新用途。展望抑制柱的今后发展情况，并对论文提出构想。





## 第一节 离子色谱法简介

### §1 离子色谱法简介

离子色谱法 (Ion Chromatography, 简称为 IC) 是高效液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, 简称为 HPLC) 的一种, 是近几十年才发展起来的一种离子分析的新技术。这种方法具有高选择性, 且灵敏、快速、简便, 可以同时检测多种组分, 是进行阴离子分析的首选方法。

在离子色谱法产生以前, 人们用常规液相色谱法检测阴离子时往往会遇到很大的困难。我们知道, 象卤素、无机酸根及一些弱的有机酸根离子, 在可见或紫外区域没有光吸收或吸收很弱。采用液相色谱法分离, 用一般的紫外、可见及示差折光检测器进行检测, 很难获得满意的结果。而在无机液相色谱分析中, 由于洗脱液本身通常具有较大的浓度和较高的电导 (洗脱液的电导, 通常称之为“本底电导”或“基底电导”)。待测离子的电导变化往往会被洗脱液的本底电导所“淹没”, 因而也难以采用电导检测等电化学方法来进行检测。同时由于在无机液相色谱中, 常常采用较高浓度的酸或碱作为洗脱液。对色谱系统的管路及柱子的腐蚀均很大。基于上述原因, 对于卤素、无机酸根及一些弱的有机酸根离子, 人们往往不得不采用操作步骤烦琐的化学分析法进行测定。

1975 年, 美国 Dow 化学公司的 H.Small 等人发表了有关离子色谱法的第一篇论文<sup>[1]</sup>, 首先提出了在分离柱后面联接一根抑制柱 (Suppressor), 以消除洗脱液本底电导的影响, 从而可以用电导检测器来测定多种无机阴离子, 其示意图如图 1.1 所示。为了区分以后 Fritz<sup>[2]</sup>等人提出的另一种无机阴离子检测方法, 人们习惯上把 H.Small 方式的离子色谱法成为“抑制式离子色谱法”, 其方法原理如下: 分析阴离子 (以氯离子为例) 时, 由泵抽入的淋洗液 (以氢氧化钠为例) 流过分离柱, 此时发生了如下的反应:

交换: 
$$R^+-OH^- + Na^+Cl^- \rightarrow R^+-Cl^- + Na^+OH^-$$

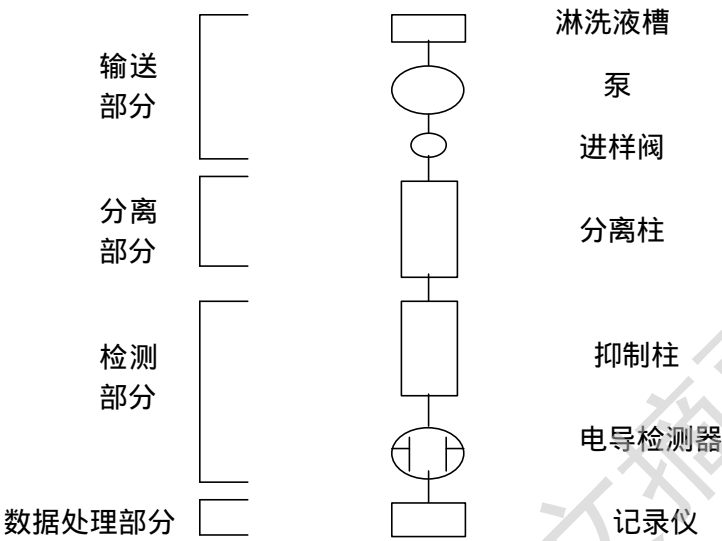


图 1.1 标准离子色谱装置流程图

Fig.1.1 Schematic for normal ion chromatography instrument

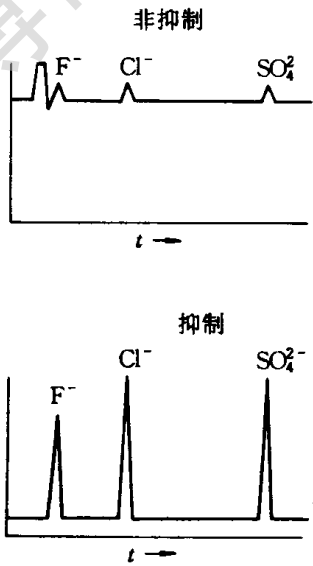
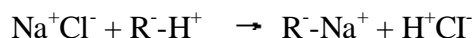
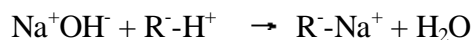


图 1.2 淋洗液抑制反应对离子检测的影响

Fig.1.2 Effect of eluent suppressing on ion determination

洗脱:  $R^+-Cl^- + Na^+OH^- \rightarrow R^+-OH^- + Na^+Cl^-$

由于各种阴离子对分离柱的亲合力不同,依次被氢氧化钠洗脱下来,并与淋洗液一起进入抑制柱。由于抑制柱中填充有阳离子交换树脂,因此淋洗液与分析样品就发生了如下的反应:



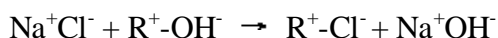
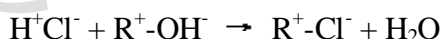
由此可见淋洗液被中和成电导很低的水,消除了原来淋洗液的高电导,有利于电导检测器进行检测。同时待测离子与氢离子形成强酸离子对,因为电导检测器是一种通用性检测器,它检测的溶液中阴离子和阳离子的电导总和,在阳离子中由于氢离子的极限摩尔电导是最大<sup>[3]</sup>(为 350,是钠离子的 5 倍),这样就有利于阴离子的分析。

同理分析阳离子的时候,在分离柱和抑制柱将分别发生如下反应(以钠离子为例):

分离柱反应:



抑制柱反应:



此时淋洗液被中和成水,而待分析钠离子与氢氧根形成离子对。由于在阴离子中氢氧根的极限摩尔电导最大<sup>[3]</sup>(是本例子中钠离子的 2.5 倍),从而提高了待测阳离子的检测灵敏度。

H. Small 的这种分离柱、抑制柱的反应成为以后抑制柱工作的基本原理。

近几十年来,离子色谱技术发展迅速,除了传统的以抑制柱为特点的离子交换色谱(HPIC)外,还出现了以 Donnan 排斥、空间排阻和吸附过程为分离机理

的离子排斥色谱（HPIEC）和以吸附为分离机理的离子对色谱（MPIC）。检测手段也不断更新，紫外—可见（UV—Vis）、安培、荧光和原子吸收光谱等元素特征检测器也得到了广泛地应用。作为离子色谱法中抑制电导检测的一个核心部件，抑制柱无论是在抑制能力，还是使用的方便性上均有很大的改进，下一节我们将介绍抑制柱的发展过程和现状。

表 1.1 HPIC、HPIEC 和 MPIC 的比较<sup>[4]</sup>

Tab1.1The Compare of HPIC, HPIEC and MPIC

	HPIC	HPIEC	MPIC
分离机理	离子交换	Donnan 排斥，空间排阻和吸附过程	吸附
分离柱填料	基本骨架为聚苯乙烯—二乙烯基苯的低容量离子交换树脂（0.01~0.50mmol/g）	基本骨架为聚苯乙烯—二乙烯基苯的高容量交换树脂（3~5mmol/g）	弱极性和高表面积的中性多孔聚苯乙烯—二乙烯基苯树脂和弱极性的辛烷或十八烷基键合的硅胶
淋洗液	阴离子：NaHCO <sub>3</sub> 、Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、NaOH 或 Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 阳离子：H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HNO <sub>3</sub>	去离子水、H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HNO <sub>3</sub> 、HCl 或矿物酸	阴离子：NH <sub>4</sub> OH，TMAOH、TEAOH、TPAOH、TBAOH 阳离子：HCl、HClO <sub>4</sub> 或某些磺酸
有无抑制柱	可选	可选	可选
检测方式	无特殊要求	无特殊要求	无特殊要求
应用范围及特点	有机和无机阴离子和阳离子的分离	有机酸、无机弱酸和醇类的分离。特点是可用于弱的无机酸和有机酸与在高的酸性介质中完全离解的强酸的分离（强酸不被保留）	表面活性的阴离子和阳离子以及金属络合物的分离

表 1.2 水溶液中离子的极限当量电导<sup>[3]</sup>

Tab.1.2 The limit conductivity of some ion in water

阴离子	$\lambda^-$	阳离子	$\lambda^+$
OH <sup>-</sup>	198	H <sup>+</sup>	350
F <sup>-</sup>	54	Li <sup>+</sup>	39
Cl <sup>-</sup>	76	Na <sup>+</sup>	50
Br <sup>-</sup>	78	K <sup>+</sup>	74
I <sup>-</sup>	77	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71	Ag <sup>+</sup>	62
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	45	Tl <sup>+</sup>	75
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	41	Mg <sup>2+</sup>	53
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	65	Ca <sup>2+</sup>	60
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67	Sr <sup>2+</sup>	59
甲酸盐	55	Ba <sup>2+</sup>	64
乙酸盐	41	Zn <sup>2+</sup>	53
丙酸盐	36	Hg <sup>2+</sup>	53
SCN <sup>-</sup>	66	Cu <sup>2+</sup>	55
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	50	Pb <sup>2+</sup>	71
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72	Co <sup>2+</sup>	53
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	85	Fe <sup>3+</sup>	68
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	69	La <sup>3+</sup>	70
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	101	CH <sub>3</sub> NH <sup>3+</sup>	58
Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	111	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sup>2+</sup>	52
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	56	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	47

## 第二节 离子色谱抑制柱发展过程

### § 2.1 树脂填充式抑制柱

即 H.Small 等人采用的树脂填充式抑制柱, 这种抑制柱在一定规格的容器中填充高交联度的常规强酸型阳离子或强碱型阴离子交换树脂。在抑制过程中, 阴离子抑制柱树脂逐渐从  $\text{H}^+$  型转变成  $\text{Na}^+$  型, 阳离子抑制柱树脂逐渐从  $\text{OH}^-$  型变成  $\text{Cl}^-$  型(或  $\text{NO}_3^-$ ) 型。由于抑制柱积累了来自淋洗液中的  $\text{Na}^+$  离子或  $\text{Cl}^-$  离子而逐渐失去抑制能力, 需要定期分别用酸或碱进行再生, 使其恢复原有的抑制能力。

填充式抑制柱的一个主要问题是再生前的使用时间。尽管用高容量离子交换树脂填充的抑制柱较用低容量离子交换树脂填充的抑制柱具有较长的使用寿命, 但是一根高容量交换式抑制柱的交换能力毕竟是有限的, 而且作出的离子色谱图形也会随交换能力的变化而发生变化, 表现为峰型的失真, 基线的变化等现象。

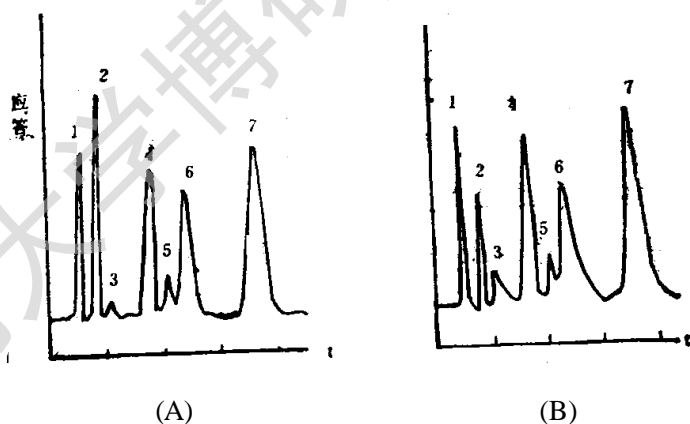


图 1.3 用填充树脂抑制柱时电导检测器检测的变化

1.  $\text{F}^-$  , 2.  $\text{Cl}^-$  , 3.  $\text{NO}_2^-$  , 4.  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$  , 5.  $\text{Br}^-$  , 6.  $\text{NO}_3^-$  , 7.  $\text{SO}_4^{2-}$

(A) 用新再生的填充树脂抑制柱时获得的色谱图 (B) 用耗用了一半的填充树脂抑制柱时获得的色谱图

Fig.1.3 The background conductivity of the ion exchange resin-based chemical suppressor

(A) a freshed suppressor (B) a half-time used suppressor

(见图) [5]

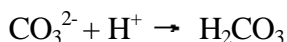
填充式抑制柱的另一个主要问题是弱酸阴离子和阳离子在阴、阳离子抑制柱中的行为。例如,在阴离子抑制柱中,当样品离子  $\text{Cl}^-$  进入  $\text{H}^+$  型抑制柱与抑制柱中的  $\text{H}^+$  型树脂接触时既转变成  $\text{HCl}$ 。一般情况下  $\text{HCl}$  是完全离解的,  $\text{Cl}^-$  会相继通过抑制柱的其余部分,但只限于抑制柱中树脂颗粒之间的间隙体积(即抑制柱的死空间)。抑制柱树脂具有较高的电荷密度,其离子交换位置的负电荷与  $\text{Cl}^-$  离子相同。这就使  $\text{Cl}^-$  离子进入抑制柱时由于受到 Donnan 排斥的阻碍,不能进入树脂的微孔内。未经转变为  $\text{HCl}$  的  $\text{NaCl}$  中的  $\text{Cl}^-$  也是完全电离的,有着同样的行为。

然而当弱酸根阴离子如  $\text{NO}_2^-$  通过抑制柱的时候,它们在抑制柱内的行为就不大相同。以  $\text{NO}_2^-$  为例,当  $\text{NO}_2^-$  以  $\text{NaNO}_2$  形式存在时,它与  $\text{Cl}^-$  离子一样回受到 Donnan 排斥。当  $\text{NO}_2^-$  与抑制柱中的  $\text{H}^+$  接触时,  $\text{NO}_2^-$  就从  $\text{NaNO}_2$  转变为  $\text{HNO}_2$ 。因为  $\text{HNO}_2$  是较弱的酸,即使在稀溶液中也有相当一部分  $\text{HNO}_2$  处于不离解状态。未离解的  $\text{HNO}_2$  不受 Donnan 排斥,不仅能进入抑制柱树脂之间的间隙,也能进入树脂微孔内。随着抑制柱的  $\text{Na}^+ - \text{H}^+$  界面不断向下移动,  $\text{NO}_2^-$  进入树脂微孔的程度在不断改变,因此得不到好的再现性,甚至无法进行定量分析。解决的方法是减小树脂的微孔尺寸。高离子交换容量树脂的微孔体积与交联度成反比,因此可以通过增加抑制柱树脂的交联度来缩小微孔尺寸。但是另一方面弱电解质在树脂微孔的吸附也与树脂的交联度成正比。因此对抑制柱树脂交联度的选择只能采用一个折中的方案(一般为 8-12%)。

## §2.2 纤维膜抑制柱

20 世纪 70 年代末期,由于填充式抑制柱暴露出来的一系列问题,人们开始着眼于开发性能更稳定、更方便实用的抑制装置。1981 年,Stevens<sup>[6]</sup>等首先提出了空心纤维膜抑制柱(如图 1.3)。该装置采用磺化的聚乙烯阳离子交换纤维,在

纤维管外表面通过与淋洗液 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 逆向而行的再生液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )。当淋洗液 ( $\text{NaHCO}_3$ ) 通过纤维管时, 阳离子  $\text{Na}^+$  被库仑力吸引到管壁的离子— $\text{SO}_3^-$  基上, 同时再生液 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 中的质子也被吸引, 并通过下述反应不断消耗  $\text{H}^+$ , 使  $\text{H}^+$  透过膜的扩散不断进行以下反应:



由于  $\text{H}_2\text{CO}_3$  是很弱的酸, 反应趋于生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 为了保持离子平衡,  $\text{Na}^+$  离子就回不断扩散进入流动的再生液中, 这种纤维膜类似一个“半透膜”, 只允许阳离子通过, 不允许阴离子通过。在纤维管壁的反应可分为三个区: (1) 淋洗液进入总消耗区 (2) 抑制反应发生的动态平衡区 (3) 总再生区, 淋洗液流出。平衡一建立。只要有关的参数不改变, 就会保持动力学平衡。由于能保持动态平衡, 与树脂填充的抑制柱比较纤维膜抑制柱有如下优点:

- (1) 工作时, 纤维膜抑制柱可以自动连续再生。
- (2) 无填充式抑制柱的 Donnan 排斥现象。纤维膜抑制柱中的  $\text{H}^+$  和  $\text{Na}^+$  的量处于动态平衡状态。这样对于如  $\text{NO}_2^-$  等弱酸根的分析是就可以得到较好的峰形和重现性, 提高了灵敏度。
- (3) 水负峰的保留值恒定。当用树脂填充式抑制柱, 水负峰的保留时间会随着抑制柱的消耗而逐渐变长, 这就造成了  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_2^-$  区定量的困难。当用纤维膜抑制柱时, 水峰在  $\text{F}^-$  峰前出现, 使  $\text{Cl}^-$  的定量不受影响。由于纤维膜抑制柱存在动力平衡, 负峰的保留时间恒定不变。

同时空心纤维膜抑制柱也存在着一些缺点:

- (1) 这种装置的由于采用的纤维膜是空心的, 抑制柱的死体积较大, 加剧了柱外效应和谱峰扩展。为了解决这个问题 Stevens<sup>[7]</sup>等人和 Hanaoka<sup>[8]</sup>等分别提出了结构相似的填充式纤维膜抑制柱。在单根 Nafion 纤维 (磺化全氟化膜) 的管腔中加入了聚苯乙烯—二乙烯苯惰性微球, 减小了管腔死体积和谱峰扩展。同时, 淋洗液在纤维管中有较高的流速, 增大了离子的传质速度, 采用较短的纤维管就



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库